

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85200412.6

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/74**
C 23 C 22/33

⑳ Anmeldetag: 19.03.85

③① Priorität: 23.03.84 US 592591

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.85 Patentblatt 85/39

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL SE

⑦① Anmelder: **PARKER CHEMICAL COMPANY**
32100 Stephenson Highway
Madison Heights Michigan 48071(US)

⑦② Erfinder: **Prescott, Thomas J.**
1601 Brentwood
Troy Michigan 48071(US)

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑤④ **Verfahren und Überzugsmittel zur Behandlung von Metalloberflächen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Aufbringen von Chrom-VI, Silikat und/oder Kieselsäure, Phosphat und Chrom-III enthaltenden wäßrigen, sauren Überzugsmitteln mit anschließendem Auftrocknen des Überzugsmittels wird zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, der Verformbarkeit und der Haftung anschließend aufgebracht Farben, Lacke und dergl. ein Überzugsmittel eingesetzt, in dem das Gewichtsverhältnis von Chrom-VI : Chrom _{gesamt} im Bereich von (0,6 bis 0,95) : 1 liegt.

Nach bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kommen Überzugsmittel zum Einsatz, die Chrom-VI : SiO₂ : PO₄ : Chrom _{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,6 bis 0,95) : (0,5 bis 5,0) : (0,1 bis 5,0) : 1, insbesondere im Gewichtsverhältnis von (0,75 bis 0,95) : (1 bis 3) : (0,1 bis 1,0) : 1, enthalten.

Verfahren und Überzugsmittel eignen sich insbesondere für die Behandlung von Kaltgewalztem Stahl.

PARKER CHEMICAL COMPANY
Madison Heights, Michigan

07. März 1985
DROZ/LWÜ/2043P

Prov. Nr. 9299 M

Verfahren und Überzugsmittel zur Behandlung von
Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Aufbringen von Chrom-VI, Silikat und/oder Kieselsäure, Phosphat und Chrom-III enthaltenden wäßrigen, sauren Überzugsmitteln und anschließendes Auftrocknen des Überzugsmittels, dessen Anwendung zur Behandlung von kaltgewalztem Stahl und für die Durchführung des Verfahrens geeignete Überzugsmittel.

Die Notwendigkeit, Überzüge auf Metalloberflächen, insbesondere zur Vorbehandlung vor der nachfolgenden Lackierung, aufzubringen, ist seit langem bekannt. In diesem Zusammenhang wird besondere Beachtung der Lackhaftung auf der Metalloberfläche, der Feuchtigkeitsbeständigkeit der lackierten Metalloberfläche, der Salzsprühbeständigkeit und dem mit weiteren Methoden ermittelten Korrosionsverhalten des lackierten Artikels geschenkt. Sofern eine Verformung der lackierten Oberfläche beabsichtigt ist, ist auch die Verformbarkeit und der Korrosionswiderstand nach der Verformung von Bedeutung.

In der Vergangenheit sind häufig Schwierigkeiten bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für und Behandlungsverfahren von Metalloberflächen aufgetreten, wenn Produkte gefordert wurden, die bei und nach der Verformung eine zufriedenstellende Lackhaftung und einen zufriedenstellenden Korrosionswiderstand aufweisen sollen. Beispielsweise werden üblicherweise hohe Schichtgewichte im Hinblick auf Korrosionsschutz, aber niedrige Schichtgewichte für die Verformung gefordert. Im

allgemeinen läßt sich feststellen, daß konventionelle Überzugsmittel und Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen mehrstufige Behandlungsverfahren mit Wasserspülung nach jeder Behandlungsstufe erfordern. Dies ist jedoch mit einem hohen Personalaufwand, Kontaminierungsproblemen zwischen den Stufen, einer beträchtlichen Anlagenlänge und Abwasserproblemen für die Spülwässer verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und Überzugsmittel zur Behandlung von Metalloberflächen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist, einfach in der Durchführung ist und zu qualitativ hochwertigen, insbesondere korrosionsschützenden Überzügen führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, in dem das Gewichtsverhältnis von Chrom-VI : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,6 bis 0,95) : 1 liegt.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sehen vor, ein Überzugsmittel aufzubringen,

in dem das Gewichtsverhältnis von PO_4 : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,1 bis 5) : 1, vorzugsweise von (0,1 bis 1) : 1, liegt bzw.

in dem das Gewichtsverhältnis Chrom-VI : SiO_2 : PO_4 : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,6 bis 0,95) : (0,5 bis 5,0) : (0,1 bis 5,0) : 1 liegt bzw.

in dem das Gewichtsverhältnis Chrom-VI : SiO_2 : PO_4 : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,75 bis 0,95) : (1 bis 3) : (0,1 bis 1,0) : 1 liegt.

Die Phosphat- und Chromatkomponente kann in das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmte Überzugsmittel in jeder beliebigen Form eingebracht werden, sofern die Qualität des haftvermittelnden Überzuges hierdurch nicht beeinträchtigt wird. Die Zugabe als Alkalimetallsalz sollte so gering wie möglich gehalten, möglichst ganz vermieden werden, da hierdurch Qualitätseinbußen auftreten können. Phosphat und Chrom-VI werden vorzugsweise als vergleichsweise gut lösliche Salze von zwei- oder dreiwertigen Metallen oder von thermisch stabilen Ammonium- oder Aminverbindungen (einschließlich der Doppelsalze mit den vorgenannten Metallen) oder als Säure eingebracht. Geeignete zwei- oder dreiwertige Metalle sind beispielsweise Zink, Mangan, Chrom, Nickel, Cobalt und Eisen. Die Chromatkomponente wird vorzugsweise als Zinkdichromat oder Chromsäure und die Phosphatkomponente als Zinkdihydrogenphosphat zugegeben.

Das Silikat oder die Kieselsäure sollte in dem Überzugsmittel löslich oder - unter Bildung einer kolloidalen Dispersion - homogen dispergierbar sein. Es wird daher vorzugsweise in feinverteilter Form verwendet. Besonders geeignet sind Aerosole oder gefällte Kieselsäure, jedoch können auch natürlich vorkommender und fein aufgemahlener Quarz oder Diatomeenerde verwendet werden, sofern sie sich homogen dispergieren lassen. Es können auch Silikate, wie Montmorillonit, oder synthetische Fluorosilikate, wie z.B. Magnesiumfluorosilikat mit der Handelsbezeichnung Laponit, eingesetzt werden. Die Verwendung löslicher Natrium- oder Kaliumsilikate bzw. Fluorosilikate ist weniger bevorzugt, da diese Verbindungen die Neigung besitzen, glasige Überzüge mit geringem Haftvermögen zu bilden. Daher wird der Verwendung wasserunlöslicher Kieselsäure oder Silikate, die kolloidal verteilbar sind, der Vorzug gegeben.

Der Chrom-III-Anteil kann durch partielle Reduktion einer

wäßrigen Chromsäure, z.B. mit Stärke unter Erwärmung, auf übliche Weise erzeugt werden (z.B. gemäß US-PS 3 706 603), wobei dann die resultierende Lösung Chrom-VI- und Chrom-III-Verbindungen enthält.

Neben den vorgenannten Verbindungen kann das innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommende Überzugsmittel noch weitere Zusätze erhalten. Hierbei handelt es sich z.B. um zwei- oder dreiwertige Metallkationen, wie Zink, Mangan, Cobalt, Nickel oder Eisen, inerte Farbpigmente, um dem Überzug eine spezifische Farbe zu geben, Silikonverbindungen, Leitfähigkeit herbeiführende Materialien, wie pulverförmiges Metall (vgl. z.B. US-PS 3 671 331) oder leitfähiger Kohlenstoff, um die Schweißbarkeit zu erhöhen, sowie Emulgatoren, die die Harzkomponente im dispergierten Zustand halten. Der Emulgator ist üblicherweise in der handelsüblichen wäßrigen Harzdispersion bereits enthalten.

Das Überzugsmittel kann ohne pH-Wert-Einstellung benutzt werden. Wenn die Bestandteile als Salz zwei- oder dreiwertiger Metalle oder als Säuren zugegeben werden, wird der pH-Wert normalerweise unter 2,5 liegen. Bei Zugabe der Bestandteile in Form der Ammonium- oder Aminsalze dürfte der pH-Wert höher sein.

Das Überzugsmittel kann hergestellt werden, indem die einzelnen Bestandteile unter Berücksichtigung der einzustellenden Gewichtsverhältnisse in beliebiger Reihenfolge eingebracht werden. Jedoch wird die Kieselsäure oder das Silikat vorzugsweise nach der partiellen Reduktion des sechswertigen Chroms zugegeben, sofern die Reduktion unter Erwärmung durchgeführt wird, da andernfalls die Dispergierbarkeit von Kieselsäure oder Silikat verschlechtert wird. Die vorgenannte Empfehlung gilt jedoch nur für den Fall, daß die Chrom-III-Verbindung aus Chrom-VI durch Reduktion gewonnen wird.

Da keine wesentliche Reaktion mit der Metalloberfläche vor dem Auftrocknen stattfindet, sind die Komponenten des auf der Metalloberfläche befindlichen Films anfänglich in der gleichen Konzentration vorhanden wie im Überzugsmittel selbst. Daher sind die Konzentrationen der wirksamen Komponenten im Ergänzungsmittel im wesentlichen die gleichen wie im arbeitenden Überzugsmittel. Hierdurch werden Badkontrolle und Produktgleichmäßigkeit begünstigt.

Die Aufbringung des wäßrigen Überzugsmittels auf die Metalloberfläche kann auf jede beliebige Art erfolgen, solange Sorge dafür getragen wird, daß eine sinnvolle und einheitliche Dicke des wäßrigen Films entsteht. Für ebene Flächen, wie Band oder Blech, kann die Filmdicke in einfachster Weise durch Rollen oder Abquetschrollen kontrolliert werden, wobei die vorherige Art der Aufbringung beliebig ist und beispielsweise elektrostatisch oder mittels Sprühtechnik erfolgen kann.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Schichtdicken können in weiten Grenzen gewählt werden und z.B. bei $4,3 \text{ g/m}^2$ und höher liegen. Normalerweise wird das Schichtgewicht im Bereich von 54 bis 1.076 mg/m^2 liegen. Typische Schichtgewichte sind für Aluminiumoberflächen 54 bis 162 mg/m^2 , für Stahloberflächen 162 bis 270 mg/m^2 und für Zinkoberflächen 108 bis 216 mg/m^2 .

Üblicherweise werden die detaillierten Prozeßbedingungen in Abhängigkeit vom gewünschten Schichtgewicht eingestellt. Je nach Gesamtkonzentration der Bestandteile des Überzugsmittels wird ein Film bestimmter Dicke auf die Metalloberfläche aufgebracht und dann aufgetrocknet. Während des Auftrocknens steigt die Konzentration der Bestandteile des Überzugsmittels und zwischen ihm und der Metalloberfläche beginnt die Reaktion.

Es hat sich gezeigt, daß das Verfahren besonders günstig

durchführbar ist, wenn man ein Überzugsmittel aufbringt, dessen Gehalt an Chrom^{gesamt} 0,8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 8 Gew.-%, beträgt.

Das Überzugsmittel kann mit Umgebungstemperatur aufgebracht werden. Um den Prozeß zu beschleunigen, können jedoch Überzugsmittel und/oder Metalloberfläche erwärmt werden. Beispielsweise kann bei der Tauch- oder Aufrollbehandlung die Temperatur des Metalles auf 93°C oder höher gebracht werden, ohne daß das Behandlungsbad beeinträchtigt wird. Bei der Aufsprühtechnik können noch höhere Metalltemperaturen eingestellt werden. Die Art der Auftrocknung ist solange nicht kritisch, wie der Flüssigkeitsfilm nicht übermäßig unterbrochen oder aufgerissen wird, z.B. durch heiße Luftströme oder physikalischen Kontakt bei der Trocknung. Jedoch kann die Art der Auftrocknung die für die Auftrocknung erforderliche Temperatur beeinflussen. Beispielsweise wird die Auftrocknung bei niedrigerer, maximaler Objekttemperatur erreicht, wenn sie im Infrarotofen anstatt im konventionellen Ofen erfolgt.

Unter normalen Bedingungen ist die Verwendung von erhöhten Ofentemperaturen und Warmluftströmen einer Geschwindigkeit, die den Naßfilm nicht nachteilig beeinträchtigen, bevorzugt. Aus praktischer Sicht sollte die Ofentemperatur derart bemessen werden, daß eine Metalltemperatur (maximale Objekttemperatur) von 52 bis 163°C resultiert.

Auf die aufgetrocknete Schicht kann Farbe, Lack und dergl. auf übliche Weise aufgebracht werden. Wenn auch die im einzelnen verwendeten Farben oder Lacke den Korrosionswiderstand und die Haftung unterschiedlich beeinflussen, so hat sich doch gezeigt, daß bei den meisten getesteten handelsüblichen Farben und Lacken das erfindungsgemäße Verfahren zu Ergebnissen führt, die mit zwei- oder dreistufigen konventionellen Verfahren vergleichbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Behandlung von Aluminium, Zink, verzinktem Stahl und eisenhaltigen Metalloberflächen und Legierungen hiervon geeignet. Ein bevorzugter Anwendungsfall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Behandlung von kaltgewalztem Stahl, und zwar insbesondere wegen des erzielbaren hohen Korrosionswiderstandes und der erzielbaren einwandfreien Verformbarkeit von lackiertem und zwischengelagertem Band oder Blech.

Bestandteil der Erfindung ist ein wäßriges Überzugsmittel zur Behandlung von Metalloberflächen mit einem Gehalt an Chrom-VI, Silikat und/oder Kieselsäure, Phospat und Chrom-III, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es Chrom-VI : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,6 bis 0,95) : 1 enthält.

Bevorzugte Ausgestaltungen sehen ein Überzugsmittel vor, das PO_4 : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,1 bis 5) : 1, vorzugsweise von (0,1 bis 1) : 1 enthält bzw.

das Chrom-VI : SiO_2 : PO_4 : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,6 bis 0,95) : (0,5 bis 5,0) : (0,1 bis 5,0) : 1, vorzugsweise

von (0,75 bis 0,95) : (1 bis 3) : (0,1 bis 1,0) : 1 enthält.

Der Absolutgehalt der wirksamen Bestandteile des Überzugsmittels hängt im wesentlichen von der Art der Aufbringung ab. Im allgemeinen liegt der Gehalt an Chrom_{gesamt} bei 0,8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,8 bis 8 Gew.-%.

Der Vorteil der Erfindung besteht insbesondere darin, daß nur ein einmaliger Auftrag von Überzugsmittel ohne Nachspülung erfolgt, dennoch hoher Korrosionsschutz - selbst bei geringen Schichtgewichten - und gute Verformbarkeit infolge guter Haftung von Farbe oder Lack erreicht werden. Es kann eine große Zahl von Metallen behandelt werden.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele beispielsweise und näher beschrieben.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Überzugsmittels wird eine Chromsäurelösung durch partielle Reduktion des Chrom-VI mit Stärke unter Wärmeeinwirkung in eine Chrom-VI und Chrom-III enthaltende Lösung überführt. Dann wird mit Phosphorsäure und einer 10%igen (Gew.-/Vol.) Aerosildispersion (in Wasser aufgemahlene Kieselsäure) derart versetzt, daß eine Dispersion mit einem Gewichtsverhältnis von Chrom-VI : PO_4 : SiO_2 : Chrom_{gesamt} wie 0,87 : 0,97 : 2,0 : 1,0 resultiert.

Das Überzugsmittel wurde auf kaltgewalzte Stahlbleche mit geriffelten Abquetschwalzen aufgetragen, so daß sich nach Trocknung in einem konventionellen Ofen auf eine Maximaltemperatur des Metalles auf 82 bis 93°C ein Schichtgewicht von einmal 0,4 und einmal 0,183 g/m² ergab. Danach ruhten die Bleche zwei Wochen.

Dann wurden einige der Bleche mit einem Einschicht-Polyesterlack, einige mit einem Einschicht-Vinylack und einige mit einem Zweischicht-Epoxy polyesterlack versehen. Alle Bleche zeigten gute Lackhaftung, gute Korrosionsbeständigkeit und gute Verformbarkeit.

Beispiel 2

Nach dem Verfahrensgang des Beispiels 1 wurden drei Überzugsmittel hergestellt, die die Komponenten CrVI, PO_4 , SiO_2 und Cr_{gesamt} in folgenden Gewichtsverhältnissen enthielt.

Überzugsmittel 2a	0,6 : 0,32 : 2,0 : 1,0
Überzugsmittel 2b	0,6 : 0,65 : 2,0 : 1,0
Überzugsmittel 2c	0,6 : 0,97 : 2,0 : 1,0

Wie in Beispiel 1 wurden mittels der vorgenannten Überzugsmittel Überzüge bei einer maximalen Objekttemperatur von 82 bis 93°C in einem konventionellen Ofen aufgebracht. Dann wurden die so vorbehandelten Bleche lackiert.

Ein Vergleich der behandelten Bleche zeigte, daß sich der Korrosionsschutz (ermittelt im Salzsprühtest) mit steigendem PO_4 -Gehalt verbesserte, jedoch die Verformbarkeit verringerte.

Beispiel 3

Auf kaltgewalzten Stahl wurde mit einem Überzugsmittel, in dem das Gewichtsverhältnis $\text{CrVI} : \text{PO}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Cr}_{\text{gesamt}}$ 0,93 : 0,32 : 2,0 : 1,0 war, nach dem Rollenauftragsverfahren ein Überzug mit 0,215 g/m² (nach der Auftrocknung) aufgebracht.

Die Auftrocknung erfolgte bei einer maximalen Objekttemperatur von 149°C. Nach 30 sec langem Abkühlen im Raum wurden die Bleche, wie in Beispiel 1 angegeben, lackiert. Alle Bleche besaßen guten Korrosionswiderstand, gute Lackhaftungseigenschaften und gute Verformbarkeit.

Beispiel 4

Das Überzugsmittel gemäß Beispiel 3 wurde auf die Oberfläche von heißgewalztem Stahlblech, das auf ca. 93°C vorgewärmt worden war, aufgetragen. Nach etwa 1 min wurden die Bleche mit einem Einschicht-Polyesterlack bzw. mit einem Zweischicht-Epoxypolyesterabdecklack versehen. Diese so behandelten Bleche zeichneten sich durch hervorragenden Korrosionswiderstand, hervorragende Lackhaftung und Verformbarkeit aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen durch Aufbringen von Chrom-VI, Silikat und/oder Kieselsäure, Phosphat und Chrom-III enthaltenden wäßrigen, sauren Überzugsmitteln und anschließendes Auftrocknen des Überzugsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, in dem das Gewichtsverhältnis von Chrom-VI : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,6 bis 0,95) : 1 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, in dem das Gewichtsverhältnis von PO₄ : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,1 bis 5) : 1, vorzugsweise von (0,1 bis 1) : 1, liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, in dem das Gewichtsverhältnis Chrom-VI : SiO₂ : PO₄ : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,6 bis 0,95) : (0,5 bis 5,0) : (0,1 bis 5,0) : 1 liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, in dem das Gewichtsverhältnis Chrom-VI : SiO₂ : PO₄ : Chrom_{gesamt} im Bereich von (0,75 bis 95) : (1 bis 3) : (0,1 bis 1,0) : 1 liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel aufbringt, dessen Gehalt an Chrom_{gesamt} 0,8 bis 12, vorzugsweise 0,8 bis 8, Gew.-%, beträgt.

6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 auf die Behandlung von kaltgewalztem Stahl.
7. Wäßriges Überzugsmittel zur Behandlung von Metalloberflächen mit einem Gehalt an Chrom-VI, Silikat und/oder Kieselsäure, Phosphat und Chrom-III, dadurch gekennzeichnet, daß es Chrom-VI : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,6 bis 0,95) : 1 enthält.
8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es PO_4 : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,1 bis 5) : 1, vorzugsweise von (0,1 bis 1) : 1, enthält.
9. Überzugsmittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Chrom-VI : SiO_2 : PO_4 : Chrom_{gesamt} im Gewichtsverhältnis von (0,6 bis 0,95) : (0,5 bis 5,0) : (0,1 bis 5,0) : 1, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (0,75 bis 0,95) : (1 bis 3) : (0,1 bis 1,0) : 1, enthält.
10. Überzugsmittel nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 8 Gew.-%, Chrom_{gesamt}, enthält.